

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-265547

(43)Date of publication of application : 26.11.1991

(51)Int.Cl.

C03C 23/00

(21)Application number : 02-066346

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1990

(72)Inventor : TANAKA SHIGEO
NAKAMURA FUMIHIDE
KAWAGUCHI JUN

(54) SURFACE TREATMENT OF GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the defective wettability of the bottom of glass and ununiformity in the adhesion of coating on the top of the glass by bringing an acidic aq. soln. of a specified pH contg. phosphate ions into contact with the clean glass, washing and drying the glass.

CONSTITUTION: An acidic aq. soln. of pH ≤ 5.0 contg. $\geq 0.1\text{g/l}$ phosphate (PO_4) ions is brought into contact with clean glass and this glass is washed and dried. In the case of $< 0.1\text{g/l}$ phosphate ion content, the pH of the soln. rises and the wettability improving effect of phosphate ions on the surface of glass is reduced. Since high phosphate ion concn. causes the corrosion of an apparatus and the reduction of work efficiency, the desirable concn. is usually $1\text{--}10\text{g/l}$. The wettability of the surface of glass can further be improved by bringing an aq. phosphoric acid soln. contg. fluorine ions and/or fluorine complex ions by $\geq 0.1\text{g/l}$ (expressed in terms of F) into contact with the glass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-265547

⑤Int. Cl.⁵
C 03 C 23/00

識別記号

C

庁内整理番号

7003-4G

⑬公開 平成3年(1991)11月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭発明の名称 ガラスの表面処理方法

⑰特 願 平2-66346

⑱出 願 平2(1990)3月16日

⑲発 明 者 田 中 成 夫 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

⑲発 明 者 中 村 文 英 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

⑲発 明 者 川 口 純 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

⑲出 願 人 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号

⑲代 理 人 弁理士 村井 卓雄

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスの表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1. リン酸(P₂O₅)イオンを0.1g/ℓ以上含有するpH5.0以下の酸性水溶液を表面清浄なガラスに接触させ次いで水洗して乾燥することを特徴とするガラスの表面処理方法。

2. 酸性水溶液はさらに弗素イオンおよび弗素錯イオンから選ばれる1種または2種以上のイオンをFとして0.1g/ℓ以上含むものである請求項1記載のガラスの表面処理方法。

3. 請求項1または2記載の表面処理後に前記ガラスの表面に無機コーティングまたは金属コーティングを施すことを特徴とするガラスの表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラス、特にフロートガラスの表面に密着性の優れた例えばシリケートコーティング

(シルビーコート(トトラム化学)、CRM コート奥野製薬工業)、セラミカ(日板研究所)などの無機コーティングまたは、各種金属メッキによる金属コーティングを施すための前処理としての新規なガラスの表面処理方法に関する。

〔従来の技術〕

最近の板ガラスは、高い平滑性を得るために、熔融ガラスを熔融した金属スズの上に浮かして製板する方法即ちフロート法により製造される。この方法で製造されたガラスをフロートガラスと称する。この様な方法で製造されたガラス板の表面は、熔融スズとの接触によりスズがガラスに拡散浸透しているため、スズと接触したガラス表面(ボトム面)は濡れ性が悪く、そのまま無機コーティングを施した場合コーティング膜の密着性が非常に悪いといった問題があるので、従来はボトム面かあるいは熔融スズとの非接触ガラス面(トップ面)かを分析により検査して、トップ面をアルカリ系洗浄剤により清浄面とした後、コーティングを行っていた。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながらトップ面においてもコーティング膜の密着性がかなり変動し悪い場合がある。その変動因子について追跡調査したところ、ガラスの製造日からコーティングする迄の経過日数、製造ガラスを合紙を挟んで保存した場合の保存期間等が挙げられることが判明した。合紙を挟んで貯蔵することによりガラス表面に誘起される濡れ性不良を業界では合紙ヤケと呼称している。

したがって、本発明者はフロートガラスのボトム面の無機コーティングの密着性を低下させる要因である濡れ性不良及びトップ面のコーティングの密着性のバラツキ等を改善することを目的として鋭意検討を行った。

【課題を解決するための手段】

その結果、表面清浄なフロートガラスの表面を特定濃度のりん酸含有水溶液と接触させることによってボトム面の濡れ性を大幅に向上させかつトップ面の無機コーティングの密着性のバラツキをなくすることができるを見出した。

／ g が望ましい。りん酸(PO_4)イオンはりん酸の他ナトリウム塩、カリウム塩の形態で本発明の処理液中に供給することができる。

本発明者は更に検討した結果りん酸水溶液に弗素イオンおよび弗素錯イオンから選ばれる1種または2種以上のイオンをFとして0.1 $g/$ 以上含有したものをガラス表面に接触させることによりその表面の濡れ性が更に向上することを見出した。この場合に含有量としてはFとして0.1 $g/$ 以上が理想的であって通常は、0.1～10 $g/$ が望ましい。

次に、酸性水溶液のpHは5.0以下が必要であり、5.0を超えるとガラス表面の濡れ性を改善する作用が弱くなる。

さらに、りん酸水溶液をガラス表面へ接触させる方法としては、特定するものではないがスプレイ、浸漬その他従来公知の何れの方法でもよい。

接触時間は温度と時間とが関係し温度を高くすれば接触時間を短くできる。しかしながら、被コーティング物がガラスのため急激な温度変化を与

本発明者等はさらに検討した結果、フロートガラスに限らずその他のガラス材及び各種光学レンズに対しても無機コーティング膜の密着性向上に大きく寄与すること、さらに各種の金属コーティング(メッキ)の前処理としても優れたコーティング密着性を付与することを見出したのである。

即ち本発明は、りん酸(PO_4)イオンを0.1 $g/$ 以上含有するpH5.0以下の酸性水溶液を表面清浄なガラスに接触させ、次いで水洗して乾燥することを特徴とするガラスの表面処理方法に関する。

以下、本発明処理液の組成及び処理方法を説明する。

本発明にて使用する酸性水溶液のりん酸含有量はりん酸(PO_4)イオンとして0.1 $g/$ 以上あることが必要である。0.1 $g/$ 未満ではpHが高くなり、りん酸によるガラス表面の濡れ性向上効果が薄れる。りん酸濃度が高い場合は本発明の処理方法に適用しても問題がないが、装置腐食や作業性が問題となるので通常は1～10 g

えることは好ましくない。作業性を考慮して、接触温度は40～70℃、接触時間は5～20分が好ましい。

処理段階としては、通常例えばアルカリクリーニング→水洗→本発明酸性水溶液による処理→水洗→乾燥→コーティングの順に行われるが本発明の酸性水溶液による処理における酸処理後の水洗→乾燥工程は重要であって、前期水洗の際は新鮮水で十分に行って余剰の酸を除去すること、次に乾燥を十分に行って水分を蒸発させることが必要である。前期乾燥はガラスを歪ませないように常温で行うことが好ましい。

しかしながら本発明に使用する酸性水溶液は上記成分のみを添加含有するのではなく、必要に応じて水溶性有機溶剤としてセルソルブ系、例えばブチルセルソルブ等の添加およびまたは表面張力を低下させるために界面活性剤等を添加することにより有機物の洗浄性を付与することが可能であり、かくして酸処理とクリーニングを同一工程で実施することが可能となるのである。

【作用】

フロートガラスのボトム面への無機コーティング又は金属コーティングの密着性が、該面を予めりん酸の酸性水溶液で処理することによって改善される理由は定かではないが、次の様なことが推察される。即ちボトム面に対しては、その表面に存在しているスズ酸化物をりん酸が効率的に除去する；この場合、りん酸水溶液に少量のFイオンを添加するとスズ酸化物の除去作用を促進する；ガラス表面に存在するコーティング密着性に有害な微量炭酸塩をりん酸が効果的に除去する；さらにガラス表面に吸着したりん酸がコーティングの密着性向上に寄与する；こと等が挙げられる。

【実施例】

以下実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。

○基板：フロートガラス板（75×50×0.3/mm）

○コーティング：アルカリ珪酸塩系無機塗料
日本パーカライジング（株）製バルセラコート-700S（白）

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→酸性水溶液（本発明による処理）→水洗→エアブロー→常温乾燥→コーティング

1. アルカリクリーニング工程

FC-4360（日本パーカライジング（株）
製：強アルカリ性クリーナ）

10g/ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

2. 酸性水溶液処理

成分 りん酸 100g/ℓ
(P₂O₅として)

pH 0.8

浸漬温度 40℃

浸漬時間 20分

実施例3

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→酸性水溶液（本発明による処理）→水洗→エアブロー→常温乾燥

スプレイコーティング、焼付け：230℃

×20分、膜厚：20μm

実施例1

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→酸性水溶液（本発明による処理）→水洗→エアブロー→常温乾燥→コーティング

1. アルカリクリーニング工程

FC-4360（日本パーカライジング（株）
製：強アルカリ性クリーナ）

10g/ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

2. 酸性水溶液処理

成分 りん酸 0.2g/ℓ
(P₂O₅として)

pH 3.2

浸漬温度 60℃

浸漬時間 20分

実施例2

コーティング

1. アルカリクリーニング工程

FC-4360（日本パーカライジング（株）
製：強アルカリ性クリーナ）

10g/ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

2. 酸性水溶液処理

成分 りん酸 10g/ℓ
(P₂O₅として)

硫酸 10g/ℓ
(S₂O₅として)

pH 1.0

浸漬温度 40℃

浸漬時間 20分

実施例4

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→酸性水溶液（本発明による処理）→水洗→エアブロー→常温乾燥→コーティング

1. アルカリクリーニング工程

FC-4360 (日本パーカライジング(株))

製: 強アルカリ性クリーナ

10 g / ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

2. 酸性水溶液処理

成分 りん酸 10 g / ℓ
(P.O.として)弗酸 0.5 g / ℓ
(Fとして)

pH 1.5

浸漬温度 40℃

浸漬時間 20分

実施例5

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→酸性水溶液(本
発明による処理)→水洗→エアブロー→常温乾燥
→コーティング

1. アルカリクリーニング工程

10 g / ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

2. 酸性水溶液処理

成分 りん酸 0.05 g / ℓ
(P.O.として)

pH 5.8

浸漬温度 80℃

浸漬時間 40分

比較例2(従来方法)

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→乾燥→コーティ
ング

1. アルカリクリーニング工程

FC-4360 (日本パーカライジング(株))

製: 強アルカリ性クリーナ

10 g / ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

評価方法

FC-4360 (日本パーカライジング(株))

製: 強アルカリ性クリーナ

10 g / ℓ

浸漬温度 60℃

浸漬時間 5分

2. 酸性水溶液処理

成分 りん酸 10 g / ℓ
(P.O.として)珪弗酸 0.5 g / ℓ
(Fとして)

pH 1.6

浸漬温度 40℃

浸漬時間 20分

比較例1(本発明範囲外の方法)

処理工程

アルカリクリーニング→水洗→酸性水溶液→水
洗→エアブロー→常温乾燥→コーティング

1. アルカリクリーニング工程

FC-4360 (日本パーカライジング(株))

製: 強アルカリ性クリーナ

通常、コーティング膜の密着性は、ゴバン目付着性試験、エリクセン試験、デュボン衝撃試験等により評価されるが、本発明において被コーティング物がガラスであるため、被コーティング物に変形するエリクセン試験、デュボン衝撃試験はできない。また、この無機コーティング膜はスコッチテープとの密着性が通常の有機コーティング膜に比べて小さくゴバン目付着性試験では密着性の差が表れにくいので、評価できなかった。そこで、ガムテープによる密着性の試験を行い、さらにガラス裏面(コーティングしない面)から目視による評価を行った。この目視による評価はガラスの透明であるという特性を利用したものでコーティング膜とガラス面との接触面が観察できる。そしてこの目視による評価のほうテープ剥離では剥離しない密着性の細かい判定ができる特徴を有している。

判定基準

1. ガムテープ剥離試験

○: 異常なし ○: 1~10%剥離

△：11～50%剥離 ×：50%以上剥離

2. 目視

○：異常なし ○：1～10%異常

△：11～50%異常 ×：50%以上異常

(以下余白)

表 1 (試験結果)

	目 視		テ ー プ 剥 離	
	ト ッ プ 面	ボ ト ム 面	ト ッ プ 面	ボ ト ム 面
実 施 例 1	○	○	○	○
実 施 例 2	○	○	○	○
実 施 例 3	○	○	○	○
実 施 例 4	○	○	○	○
実 施 例 5	○	○	○	○
比 較 例 1	○	×	○	×
比 較 例 2	△	×	△	×

【発明の効果】

本発明のガラスの前処理方法は、フロートガラスのみならず各種ガラスに対して無機コーティングまたは金属コーティングの密着性を向上させることができる。

さらに、フロートガラスにコーティングを施す場合、従来のように分析によりトップ面を検出する工程を省略し、いずれの面にでもコーティングを施すことができる。

特許出願人 日本パーカライジング株式会社

代理人 井理士 村井 卓雄